

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: D06M 10/00, 10/02, 10/04	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/04854
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Februar 1995 (16.02.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02572		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, FI, JP, NO, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 1994 (03.08.94)		
(30) Prioritätsdaten: P 43 26 555.3 7. August 1993 (07.08.93) DE P 44 24 320.0 9. Juli 1994 (09.07.94) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Velperweg 76, Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REINER, Andreas [DE/DE]; Südring 2a, D-63834 Sulzbach (DE). SCHUSTER, Dieter, Hans, Peter [DE/DE]; Horather Strasse 173a, D-42111 Wuppertal (DE). FELS, Achim, Gustav [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Weg 8, D-42109 Wuppertal (DE).		
(74) Anwalt: FETT, Günter, Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).		

(54) Title: PLASMA TREATMENT PROCESS OF ANTIBALLISTIC MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PLASMABEHANDLUNG VON ANTIBALLISTISCH WIRKSAMEN MATERIALIEN

(57) Abstract

A plasma treatment process in two steps is disclosed for antiballistic materials, such as aromatic polyamides. In the first step, a plasma treatment is applied with at least 50 % inorganic gas or a mixture of inorganic gasses and in the second step a plasma treatment is applied with a water-proofing organic gas or with mixtures of such gasses from the group of the saturated hydrocarbons, unsaturated hydrocarbons, saturated fluorohydrocarbons, unsaturated fluorohydrocarbons, siloxanes or vinyl compounds. In the second step a mixture of one or several inorganic gasses with one or several water-proofing organic gasses may also be used. This process improves the antiballistic properties.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Plasmabehandlung von antiballistisch wirksamen Materialien wie beispielsweise aromatischen Polyamiden in einer zweistufigen Fahrweise. Hierbei erfolgt in der ersten Stufe eine Plasmabehandlung mit mindestens 50 % eines anorganischen Gases oder eines Gemisches anorganischer Gase und in der zweiten Stufe eine Plasmabehandlung mit einem hydrophobierend wirkenden organischen Gas oder mit Mischungen solcher Gase aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, Siloxane oder Vinylverbindungen. In der zweiten Stufe kann auch ein Gemisch eines oder mehrerer anorganischer Gase mit einem oder mehreren hydrophobierend wirkenden organischen Gasen zur Anwendung kommen. Durch das Verfahren wird eine Verbesserung der antiballistischen Wirksamkeit erreicht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Malii	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren zur Plasmabehandlung von
antiballistisch wirksamen Materialien**

* * *

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Plasmabehandlung von antiballistisch wirksamen Materialien.

Plasmabehandlungen sind für verschiedene Polymere bereits mehrfach beschrieben worden, wobei eine Reihe sehr unterschiedlicher Plasmen vorgeschlagen wird. Oft werden Plasmen von Edelgasen genannt, aber auch Sauerstoff- und Stickstoffplasmen finden Anwendung. Das Ziel der Plasmabehandlung ist meistens eine Veränderung der Oberflächen der Polymeren mit der Aufgabenstellung, eine bessere Haftung von Beschichtungs- oder Ausrüstungsmitteln zu erzielen. Ein weiteres häufig beschriebenes Behandlungsziel ist eine Verbesserung der Farbstoffaffinität.

Unter den zu behandelten Polymeren werden auch solche genannt, die für antiballistisch wirksame Materialien einsetzbar sind, wie aromatische Polyamidfasern oder nach dem Gelspinnverfahren erspinnene Polyethylenfasern. Auch bei der Plasmabehandlung dieser Fasern stehen immer

Eigenschaftsänderungen, wie sie oben genannt sind, im Mittelpunkt des Interesses.

Hierfür werden teilweise auch kombinierte Behandlungen vorgeschlagen, die aus einer Vorbehandlung in einem Plasma und einer anschließenden Naßbehandlung durch eine Tauchimprägnierung mit unterschiedlichen Ausrüstungsmitteln bestehen.

So wird beispielsweise in JP-A 63 - 223 043 eine Behandlung von aromatischen Polyamidfasern in einem Argon-, Sauerstoff- oder Stickstoffplasma beschrieben. Dieser schließt sich eine Behandlung mit einer gasförmigen oder flüssigen Mischung von glycidylgruppenhaltigen Verbindungen und Dienen an. Hiermit soll das Färbeverhalten der Faser und die Haftung von Ausrüstungsmitteln an der Faseroberfläche verbessert werden.

Weitere zweistufige Verfahren mit einer Plasmavorbehandlung von aromatischen Polyamidfasern und einer Naßnachbehandlung durch Tauchimprägnierung, beispielsweise mit polymerisierbaren Substanzen, sind in EP-A 191 680, EP-A 192 510 und CA-A 1 122 566 beschrieben. Bei all diesen Verfahren wird eine Verbesserung der Haftung von Beschichtungs- bzw. Ausrüstungsmitteln durch eine Veränderung der Oberfläche bei der Plasmabehandlung angestrebt.

Diese Verfahren ermöglichen zwar eine gute Haftung zwischen dem Grundmaterial aus aromatischen Polyamidfasern und dem Ausrüstungs- oder Beschichtungsmittel, sie sind aber wegen der Notwendigkeit der Behandlung in zwei sehr unterschiedlichen Vorrichtungen (Plasmavorrichtung für die erste Stufe und Tauch- oder Beschichtungsvorrichtung für die zweite Stufe) sehr kostenungünstig. Darüberhinaus sind die

Naßverfahren der zweiten Stufe auch aus ökologischen Gründen bedenklich.

Eine Plasmabehandlung für eine Reihe sehr unterschiedlicher Fasermaterialien wird in EP-A 492 649 beschrieben. Hier erfolgt eine Behandlung in einem Plasma polymerisierbarer Gase, unter denen auch Alkene und fluorierte Alkene genannt werden. Diese Gase können eventuell mit Edelgasen "verdünnt" werden. Ziel der Behandlung ist eine Verbesserung der Färbeeigenschaften sowie ein positiver Einfluß auf die Verarbeitungseigenschaften von Nähfäden.

Eine kombinierte Plasmabehandlung von Polyethylen mit Edelgasen und Fluorkohlenwasserstoffen wird in US 3 740 325 beschrieben. Hier wird versucht, durch die Plasmabehandlung die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern.

Alle diese Verfahren liefern keine Hinweise, wie eine Plasmabehandlung von antiballistisch wirksamen Materialien erfolgen muß.

Die Verbesserung des antiballistischen Effektes ist eine Daueraufgabe für die Hersteller von Schutzkleidung gegen Kugeln und gegen Splitter sowie für die Lieferanten der hierfür einzusetzenden Materialien. Hierbei ist zu beachten, daß nicht nur in trockenem Zustand eine Verbesserung des antiballistischen Effektes angestrebt werden muß, sondern daß dieser Effekt, besonders gemäß der Forderungen für Schutzkleidung für den militärischen Bereich, auch in nassem Zustand stetig verbessert werden muß.

Um den Forderungen nach einer guten antiballistischen Wirksamkeit in nassem Zustand gerecht zu werden, wurden

bislang Flächengebilde aus aromatischen Polyamidfasern häufig einer Badbehandlung mit Hydrophobierungsmitteln, wofür besonders Fluorkohlenwasserstoff-Verbindungen zum Einsatz gelangten, unterzogen. Abgesehen von dem Kostenaufwand, der für die Badbehandlung und anschließende Trocknung aufgebracht werden muß, ist auch eine Naßbehandlung mit derartigen Verbindungen aus ökologischen Gründen bedenklich.

Deshalb bestand die Aufgabe, ein kostengünstiges Verfahren zu entwickeln, das einmal die antiballistische Wirksamkeit in trockenem und besonders in nassem Zustand verbessert und das die Möglichkeit bietet, auf die bisherige Naßbehandlung verzichten zu können.

Überraschend wurde nun gefunden, daß diese Aufgabenstellung gelöst werden kann, wenn eine Plasmabehandlung der antiballistisch wirksamen Materialien in einem zweistufigen Verfahren vorgenommen wird. Hierbei wird in der ersten Stufe in einem Plasma, das aus mindestens 50 % eines anorganischen Gases oder eines Gemisches anorganischer Gase besteht, behandelt. In der zweiten Stufe erfolgt eine Behandlung in einem Plasma hydrophobierend wirkender organischer Gase oder Mischungen solcher Gase aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, Siloxane oder Vinylverbindungen. Die Behandlung in der zweiten Stufe kann auch mit einer Mischung hydrophobierend wirkender organischer Gase mit anorganischen Gasen vorgenommen werden.

Als anorganische Gase für die Plasmabehandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff sowie Edelgase wie Argon, Helium, Xenon und

Krypton in Frage. Unter den Edelgasen werden Argon und Helium bevorzugt. Besonders bevorzugt wird eine Behandlung in einem Argon-Plasma. Auch Mischungen der anorganischen Gase können Einsatz finden. Ebenso können Mischungen anorganischer Gase mit organischen Gasen verwendet werden, wobei aber jeweils der Anteil anorganischer Gase mindestens 50 % betragen muß. Unter den organischen Gasen werden die auch für die zweite Behandlungsstufe vorgesehenen hydrophobierend wirkenden Gase bevorzugt.

Die Gasfluß-Mengen des in die Plasmakammer eingebrachten anorganischen Gases oder der Gasmischungen liegen, je nach gewünschtem Effekt, zwischen 1 ml/min und 500 ml/min, bevorzugt zwischen 5 ml/min und 200 ml/min, besonders bevorzugt zwischen 10 ml/min und 50 ml/min. Diese Angaben beziehen sich auf ein Volumen der Plasmakammer von 20 l. Bei anderen Kammergrößen können die Gasfluß-Mengen entsprechend umgerechnet werden. Eventuell müssen, bei stark abweichender Kammergeometrie, die Gasfluß-Mengen experimentell neu ermittelt werden.

Durch die Plasmabehandlung mit einem anorganischen Gas oder einer Gasmischung mit mindestens 50 % eines anorganischen Gases in der ersten Behandlungsstufe wird die Oberfläche des Polymeren aktiviert und so für die nachfolgende Behandlung mit einem hydrophobierend wirkendem organischen Gas vorbereitet.

Als hydrophobierend wirkende organische Gase für die Plasmabehandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der zweiten Behandlungsstufe finden gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, gesättigte Fluorkohlenwasserstoffverbindungen, ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffverbindungen,

Siloxane oder Vinylverbindungen oder Gemische der genannten Verbindungen Anwendung.

Als gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen kommen Verbindungen aus den Gruppen der Alkane, Alkene, Alkine, Diene, Triene und Kumulene zum Einsatz. Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder mit Kohlenwasserstoffverbindungen der genannten Gruppen oder mit entsprechenden Verbindungen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind, ausgeführt werden. Ungesättigte Verbindungen werden zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt.

Beispiele für Gase aus der Alkanreihe sind Verbindungen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} mit n=1-10.

Als Gase aus der Alkenreihe können Ethen, Propen, Buten, Hexen oder Hepten zum Einsatz kommen. Beispiele für geeignete Alkine sind Acetylen und Diacetylen. Unter den Dienen kann bevorzugt Butadien Verwendung finden. Weitere geeignete Verbindungen sind Pentadien und Hexadien. Ein Beispiel für Gase aus der Klasse der Triene ist Hexatrien.

Geeignete gesättigte Fluorkohlenwasserstoffverbindungen sind zum Beispiel Tetrafluormethan und Hexafluorethan. Bei den ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffen sind beispielsweise Tetrafluorethylen und Hexafluorbutadien gut geeignet.

Beispiele für Siloxane sind Tetramethyldisiloxan und Hexamethyldisiloxan.

Bei den Vinylverbindungen können Styrol, Divinylbenzol sowie hydrophobe Acrylverbindungen als Beispiele genannt

werden. Bei letzteren kann es sich um Methyl-, Ethyl- oder Butylacrylat handeln.

Die Nennung geeigneter Verbindungen soll nicht einschränkend, sondern lediglich als Aufzählung von Beispielen verstanden werden.

Es liegt nahe, daß besonders solche hydrophobierende Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur gasförmig sind. Es können aber auch hydrophobierend wirkende Verbindungen verwendet werden, die bei Raumtemperatur nicht gasförmig sind, wenn sie einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzen. Beispielsweise können hydrophobe Flüssigkeiten, wenn sie bezüglich des Dampfdrucks die nötigen Voraussetzungen aufweisen, an das Vakuum des Plasmareaktors angeschlossen werden, wodurch die Flüssigkeit verdampft und im Plasmareaktor dann als hydrophobierend wirkendes Gas vorliegt.

Eine weitere Möglichkeit, bei Raumtemperatur flüssige hydrophobe Verbindungen in den Plasmareaktor einzubringen, besteht im Durchleiten eines Gases, beispielsweise eines anorganischen Gases, durch die Flüssigkeit, wobei das Gas mit Molekülen der Flüssigkeit gesättigt wird. Beim Einleiten des Gases in den Plasmareaktor werden dort die mitgeschleppten Moleküle der Flüssigkeit dem Plasma ausgesetzt.

In der zweiten Behandlungsstufe kann die Behandlung auch mit einer Mischung hydrophobierend wirkender organischer Gase und anorganischer Gase erfolgen, wobei bevorzugt der Anteil der organischen Gase mehr als 50 % beträgt. Hierbei kommen ebenfalls die obengenannten Gase zum Einsatz. In geeigneter Weise kann mit solchen Mischungen gearbeitet

werden, wenn die hydrophobierend wirkende organische Verbindung bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt.

Wenn in der zweiten Stufe mit Mischungen hydrophobierend wirkender organischer Gase gearbeitet wird, so bestehen bezüglich der Mischungsverhältnisse keine Einschränkungen. Die Art der Mischungen und die Anteile der einzelnen Gase richten sich nach dem gewünschten Effekt.

Die in die Plasmakammer eingebrachten Gasmengen liegen bei der zweiten Behandlungsstufe in den gleichen Bereichen wie bei der ersten Behandlungsstufe. Die dort genannten Mengen können hier ebenfalls Anwendung finden.

Die bei der Plasmabehandlung mit einem hydrophobierend wirkenden organischen Gas oder mit Mischungen solcher Gase ablaufenden Reaktionen sind noch nicht ausreichend geklärt. Vermutlich wird eine Polymerisation dieser Gase auf der durch die Behandlung mit einem Edelgas-Plasma aktivierten Oberfläche des Polymeren ausgelöst. Diese Polymerisation vollzieht sich bei Monomeren mit Doppelbindungen, zum Beispiel ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Alkenen oder Dienen, in der bekannten Weise. Über die Vorgänge der Polymerisation bei gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht noch keine ausreichende Klarheit. Hier erfolgt wahrscheinlich durch ein partielles Kracken die Erzeugung von Radikalen mit Doppelbindungen, die zur Polymerisation fähig sind.

Neben der Polymerisationsreaktion kommt aber auch ein Austausch von Atomen zwischen Plasmagas und zu behandelndem Substrat in Frage. So können bei Verwendung eines Plasmas von fluorhaltigen Gasen H-Atome des Benzolkerns eines aromatischen Polyamids gegen n F-Atome austauscht werden.

Weiter ist noch nicht ausreichend geklärt, ob die beobachtete positive Auswirkung auf die antiballistischen Eigenschaften alleine auf die Bildung eines auf der Oberfläche der antiballistisch wirksamen Materialien erzeugten Polymerfilmes zurückzuführen ist oder ob auch noch andere Vorgänge, wie beispielsweise eine Veränderung der Oberfläche der antiballistisch wirksamen Materialien, hierbei eine Rolle spielen.

Die zweistufig durchzuführende Behandlung kann beispielsweise in zwei hintereinander geschalteten Plasmakammern, die in einem Reaktor untergebracht sein können, erfolgen. Ebenso kann in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren mit je einer Kammer gearbeitet werden. Schließlich ist es auch möglich, in der gleichen Kammer durch unmittelbare Aufeinanderfolge der Prozesse, d.h. ohne Belüften der Kammer, die zweistufige Plasmabehandlung durchzuführen.

Die antiballistisch wirksamen Materialien können in unterschiedlichen Aufmachungsformen behandelt werden. Im Interesse einer kontinuierlichen Fahrweise sind am besten bahnenförmige Aufmachungen in Form von Flächengebilden wie Folien, Gewebe, Maschenwaren oder Nonwovens geeignet. In gleicher Weise kann auch mit Fadenscharen gearbeitet werden. Letztere können beispielsweise für eine Plasmabehandlung der frisch ersponnenen Faser in Frage kommen, das heißt, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch mit einem Faserherstellungsverfahren kombiniert werden kann. In gleicher Weise sind Kombinationen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit anderen Behandlungsschritten auch bei anderen Aufmachungsformen des Behandlungsgutes wie Folien, Geweben, Maschenwaren oder Nonwovens durchführbar.

Daneben ist es auch möglich, Einzelfäden oder -garne sowie Faserbänder einer Plasmabehandlung zu unterziehen. Bei letzteren kann es sich um Karden- oder Streckenbänder, Kammzüge oder Flyerlunten handeln. Ebenso können auch Faserkabel zur Behandlung gelangen. Auch mit diesen Aufmachungsformen kann eine Integration der Plasmabehandlung in verschiedene Fertigungsprozesse wie beispielsweise die Faserherstellung erfolgen. Hierzu kann zum Beispiel die frisch ersponnene aromatische Polyamidfaser, nach dem Passieren der Waschpassagen und dem Trocknen, kontinuierlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einer Plasmabehandlung unterzogen werden.

Die bisher genannten bahn- oder fadenförmigen Materialien sind für die kontinuierliche Behandlung, die bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt wird, geeignet. Dagegen kann das erfindungsgemäße Verfahren auch diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die beiden Behandlungsstufen in derselben Behandlungskammer oder in zwei verschiedenen Behandlungskammern ausgeführt werden. Für die diskontinuierliche Behandlung kann jede beliebige Aufmachungsform Verwendung finden. Besonders geeignet ist sie für die Behandlung von Zuschnitten für die antiballistischen Schutzzlagen von Kugel- oder Splitterschutzwesten.

Zu den antiballistisch wirksamen Materialien zählen vor allem aromatische Polyamidfasern, die auch als Aramidfasern bekannt sind. Solche Fasern sind beispielsweise unter Markennamen wie Twaron im Handel. Daneben können aromatische Polyamide auch nicht faserförmig, beispielsweise als Folien, vorliegen. Zu den aromatischen Polyamiden zählen Polymere, die durch Polykondensation von aromatischen Diaminen mit aromatischen Dicarbonsäuren

entstehen. Unter aromatischen Polyamiden sollen aber auch die Polymeren verstanden werden, die neben aromatischen Verbindungen auch Anteile aliphatischer Verbindungen enthalten.

Weiter zählen zu den antiballistisch wirksamen Materialien auch Polyoleinfasern, besonders nach dem Gelspinverfahren erstandene Polyethylenfasern. Für die Ausführung des erfundungsgemäßen Verfahrens sind aromatische Polyamide besonders geeignet.

Aromatische Polyamide sind bevorzugt in Form von Fasern in sehr unterschiedlichen Bereichen des Bekleidungswesens und der Technik im Einsatz. Sie finden unter anderem zur Herstellung kugel- und splitterhemmender Bekleidung Verwendung, in der die eigentliche Schutzschicht ein so genanntes antiballistisches Paket aus mehreren übereinander liegenden Lagen von beispielsweise Geweben aus aromatischen Polyamidfasern bildet. Außer Geweben können hier auch andere Flächengebilde wie Non-wovens, Maschenwaren oder Folien Verwendung finden.

Bei Einsatz von aromatischen Polyamidfasern in derartiger Schutzkleidung ist es bekannt, daß die antiballistische Wirksamkeit leidet, wenn die Schutzkleidung naß wird. Aus diesem Grunde ist es üblich, Flächengebilde aus aromatischen Polyamidfasern vor ihrer Weiterverarbeitung zu Schutzkleidung mit Fluorcarbonharzen wasserabweisend auszurüsten und so den antiballistischen Effekt der kugel- bzw. splitterhemmenden Lagen in der Schutzkleidung beim Naßbeschluß zu verbessern. Hierbei handelt es sich um einen mit einem hohen Kostenaufwand durchzuführenden Naßprozeß, der auch aus ökologischen Gründen nicht unbedenklich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet in einer besonders vorteilhaften Weise die Möglichkeit, diesen Naßprozeß zu umgehen und eine kostengünstige und umweltschonende Ausrüstung der aromatischen Polyamidfasern durchzuführen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Gewebe aus aromatischen Polyamidfasern ergeben gegenüber unbehandelten Materialien eine deutliche Verbesserung des antiballistischen Effektes. Diese Verbesserung wird nicht nur beim Naßbeschuß festgestellt, denn überraschenderweise wurde gefunden, daß auch beim Beschuß im trockenen Zustand nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Gewebe aus aromatischen Polyamidfasern eine verbesserte antiballistische Wirksamkeit ergeben. Die unten aufgeführten Werte zeigen dies deutlich.

Zur Prüfung der antiballistischen Wirksamkeit kann beispielsweise ein Splitterbeschuß vorgenommen werden. Diese Testmethode bietet sich vor allem dann an, wenn es sich um Schutzkleidung handelt, die bevorzugt im militärischen Bereich Einsatz finden soll, da hier der antiballistischen Wirksamkeit in naßem Zustand eine wesentlich höhere Bedeutung zukommt als beispielsweise bei Schutzkleidung für den Polizeieinsatz.

Zur Prüfung der Wirkung gegen den Splitterbeschuß werden insgesamt 14 Zuschnitte für Westen zu einem Paket zusammengelegt und für den Beschußversuch längs der Ränder miteinander vernäht. Das so hergestellte antiballistische Paket wird einem Splitterbeschuß nach den Bedingungen von STANAG 2920 unterzogen. Der Beschuß erfolgt mit 1,1 g-Splittern. Die Schutzwirkung wird durch den V50-Wert ausgedrückt und in Geschwindigkeiten mit m/sec angegeben. Der V50-W rt bedeutet, daß bei der ermittelten

Geschwindigkeit eine Penetrationswahrscheinlichkeit von 50 % besteht.

Zur Prüfung der antiballistischen Wirksamkeit in nassem Zustand wird das Prüfmaterial in Form des vorbereiteten antiballistischen Paketes eine Stunde in Wasser eingelegt. Der Beschuß erfolgt nach drei Minuten Abtropfzeit.

Der deutliche Fortschritt in der antiballistischen Wirksamkeit bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich aus den nachstehend aufgeführten V50-Werten. Hierbei wurde ein Vergleich zwischen einem un behandeltem Gewebe, einem auf konventionelle Weise in einem Naßverfahren mit einem Fluorcarbon-Harz hydrophobiertem Gewebe und einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandeltem Gewebe durchgeführt. Bei der Plasmabehandlung kam hier eine erste Behandlungsstufe in einem Argonplasma zur Anwendung. In der zweiten Stufe wurde in einem Plasma einer Mischung von 80 % Butadien und 20% Argon gearbeitet. Bei dem Behandlungsgut handelte sich jeweils um Gewebe, die aus aromatischen Polyamidfasern hergestellt worden waren. Der Garntiter der für die Gewebeherstellung eingesetzten Filamentgarne lag bei 1 100 dtex, die in Leinwandbindung hergestellten Gewebe hatten ein Flächengewicht von 187 g/m² in der Rohware.

	V50-Wert	
	trocken	naß
Unbehandelt	344	205
Konventionell hydrophobiert	345	361
Plasmabehandelt	370	365

Diese Tabelle, bei der es sich jeweils um Mittelwerte aus 6 Beschußversuchen handelt, zeigt, daß das konventionelle Naßhydrophobierungsverfahren mit Fluorcarbonharzen beim Trockenbeschuß keine Verbesserung der antiballistischen Wirksamkeit gegenüber dem unbehandelten Material erkennen läßt, was auch den Erfahrungen der Hersteller solcher Splitterschutzwesten entspricht. In der Praxis wird sogar teilweise ein Rückgang der antiballistischen Wirksamkeit beim Trockenbeschuß nach der Naßbehandlung mit Fluorcarbonharzen beobachtet. Dagegen ist bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens überraschenderweise auch beim trockenen Beschuß eine Verbesserung der antiballistischen Wirksamkeit als Folge der Plasmabehandlung feststellbar.

Beim Naßbeschuß zeigt das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Material etwa die gleiche antiballistische Wirksamkeit wie das nach dem konventionellen Verfahren hydrophobierte.

Die Bedingungen für die Plasmabehandlung bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens richten sich sehr stark nach dem zu behandelnden Material, nach dem gewünschten Effekt sowie nach eventuellen zusätzlichen Vor- oder Nachbehandlungen und müssen hierauf abgestimmt werden. Weitere Faktoren, die auf die Festlegung der Behandlungsbedingungen einen Einfluß ausüben, sind die Art des Plasmas, d.h. ein Gleichstromplasma, nieder- oder hochfrequentes Wechselstromplasma, die Art der Einkoppelung des Plasmas in die Reaktionszone (kapazitiv oder induktiv), die Reaktorgröße und Reaktorgeometrie, die Geometrie der Elektroden, die pro Zeiteinheit zu behandelnde Materialfläche und die Position des Materials im Reaktor.

Für die Plasmabehandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich ein Temperaturbereich von 10 - 90 °C als geeignet erwiesen. Bevorzugt wird ein Temperturbereich zwischen 20 und 50 °C. Die Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren soll aber nicht auf das hier genannte Niedertemperaturplasma beschränkt bleiben. Auch im Hochtemperaturplasma, auch Coronaplasma genannt, kann eine Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen. Hierbei wird in einem Druckbereich zwischen 100 Pa und 100 000 Pa gearbeitet, wobei höhere Temperaturen erreicht werden.

Als Leistungen werden 5 bis 1 000 W gewählt. Bevorzugt wird ein Bereich zwischen 20 und 600 W. Die Behandlung kann sowohl im Gleichstrom- als auch im Wechselstromplasma erfolgen. Wechselstromplasmen werden bevorzugt. Im letztgenannten Falle sind hochfrequente und niederfrequente Plasmen in gleicher Weise geeignet. Als Drücke haben sich Bereiche zwischen 0,1 und 100 Pa als günstig erwiesen, bevorzugt wird ein Bereich zwischen 1 und 10 Pa. Diese Drücke gelten für die Behandlung im Niedertemperaturplasma. Geeignete Drücke für Coronaplasmen sind Werte zwischen 100 und 100 000 Pa.

Bezüglich der Einströmung des das Plasma bildenden Gases bestehen keine Beschränkungen. So kann das Gas parallel oder auch senkrecht oder schräg zur Warenbahn geführt werden. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann die Strömungsrichtung sowohl gleichgerichtet als auch entgegengesetzt zu derjenigen des Behandlungsgutes sein.

Die Verweilzeit in der Plasmakammer, die im wesentlichen durch die Waren geschwindigkeit beim kontinuierlichen Verfahren bestimmt wird, richtet sich sehr stark nach dem

zu behandelndem Material und dem gewünschten Effekt, nach der Art des Plasmas (Gleichstrom-, niederfrequentes oder hochfrequentes Wechselstromplasma), nach der Art der Einkopplung (induktiv oder kapazitiv), nach der Reaktorgröße und -geometrie, nach der Geometrie der Elektroden, nach der pro Zeiteinheit zu behandelnden Oberfläche sowie nach der Position des Behandlungsgutes im Reaktor. Die Verweilzeit wird darüberhinaus durch die Ionendichte in der Behandlungskammer beeinflußt. Bei hoher Ionendichte ist eine Verringerung der Verweilzeit bei gleichem Effekt möglich. Normalerweise wird für die aktivierende Behandlung in der ersten Behandlungsstufe im Plasma eines anorganischen Gases eine kürzere Verweilzeit benötigt als zur Behandlung in der zweiten Stufe in einem Plasma eines hydrophobierend wirkenden organischen Gases bzw. in einem Gemisch aus hydrophobierend wirkendem organischem Gas und anorganischem Gas.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine besonders vorteilhafte Möglichkeit für die Plasmabehandlung von antiballistisch wirksamen Materialien, wobei als wichtigster Vorteil die Erzielung verbesserter antiballistischer Eigenschaften herauszustellen ist. Dieser Vorteil zeigt sich vor allem beim Trockenbeschuß im Vergleich zu einer konventionellen Ausrüstung mit Fluorcarbonharzen in einem Naßverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt gegenüber dem bisher üblichen Naßverfahren neben der Verbesserung der antiballistischen Eigenschaften eine erhebliche verfahrenstechnische Vereinfachung, eine verbesserte Wirtschaftlichkeit und vor allem eine wesentlich geringere Umweltbelastung.

**Verfahren zur Plasmabehandlung von
antiballistisch wirksamen Materialien**

* * *

Patentansprüche:

1. Kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Plasmabehandlung von antiballistisch wirksamen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmabehandlung zweistufig erfolgt, wobei in der ersten Stufe ein Plasma, bestehend aus mindestens 50 % eines anorganischen Gases oder eines Gemisches anorganischer Gase zur Anwendung kommt und in der zweiten Stufe in einem Plasma hydrophobierend wirkender organischer Gase oder Mischungen solcher Gase aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, Siloxane oder Vinylverbindungen oder in einem Plasma von Mischungen eines oder mehrerer dieser Gase mit einem oder mehreren anorganischen Gasen behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Edelgase wie Argon oder Helium oder Mischungen dieser Gase sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Gas Argon ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierend wirkenden organischen Gase Alkane, Alkene, Alkine, Diene, Triene, Kumulene oder die entsprechenden fluorhaltigen Verbindungen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert wurden, sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierend wirkenden organischen Gase Siloxane oder Vinylverbindungen sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Behandlungsstufe in einem Plasma behandelt wird, das aus mindestens 50 % eines oder mehrerer anorganischer Gase besteht und daß die restliche Gasmenge aus hydrophobierend wirkenden organischen Gasen besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe eine Behandlung in einem Plasma eines anorganischen Gases oder eines Gemisches anorganischer Gase und in der zweiten Stufe eine Behandlung in einem Plasma aus einem hydrophobierend wirkendem organischen Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, Siloxane oder Vinylverbindungen erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe eine Behandlung in einem Plasma eines anorganischen Gases oder eines Gemisches anorganischer Gase und in der zweiten Stufe eine Behandlung in einem Plasma aus einer Mischung eines oder mehrerer anorganischer Gase mit einem hydrophobierend wirkendem organischen Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffe, Siloxane oder Vinylverbindungen erfolgt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden antiballistischen Materialien aromatische Polyamide sind und diese in Form von Garnen, Fadenscharen, Faserbändern, Folien oder textilen Flächengebilden wie Geweben, Maschenwaren, Vliesstoffen oder Fadengelegen vorliegen.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden antiballistischen Materialien in Form von Geweben aus aromatischen Polyamidfasern vorliegen.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden antiballistischen Materialien nach dem Gelspinngverfahren ersponnene Polyethylenfasern oder Garne, Fadenscharen, Faserbänder, Gewebe, Maschenwaren, Vliesstoffe oder Fadengelege aus diesen Fasern sind.

12. Textiles Flächengebilde aus aromatischen Polyamidfasern oder aus nach dem Gelspinngverfahren ersponnenen Polyethylenfasern behandelt nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8.
13. Verwendung von Flächengebildern aus antiballistisch wirksamen Materialien, behandelt nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8 für die Herstellung von Schutzkleidung, besonders von Schutzkleidung mit Kugel- und Splitterschutzeigenschaften.
14. Schutzkleidung, besonders Schutzkleidung mit kugel- und splitterhemmenden Eigenschaften, hergestellt unter Verwendung eines Flächengebildes aus antiballistisch wirksamen Materialien behandelt nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8.

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D06M 10/00, 10/02, 10/04, 14/34, 14/28		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/04854
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Februar 1995 (16.02.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02572		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, FI, JP, NO, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 1994 (03.08.94)			
(30) Prioritätsdaten: P 43 26 555.3 7. August 1993 (07.08.93) DE P 44 24 320.0 9. Juli 1994 (09.07.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Velperweg 76, Postbus 9300, NL- 6824 BM Arnhem (NL).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 16. März 1995 (16.03.95)	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REINER, Andreas [DE/DE]; Südring 2a, D-63834 Sulzbach (DE). SCHUSTER, Dieter, Hans, Peter [DE/DE]; Horather Strasse 173a, D-42111 Wuppertal (DE). FELS, Achim, Gustav [DE/DE]; Adalbert- Stifter-Weg 8, D-42109 Wuppertal (DE).			
(74) Anwalt: FETT, Günter, Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).			

(54) Title: PLASMA TREATMENT PROCESS OF ANTIBALLISTIC MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PLASMABEHANDLUNG VON ANTIBALLISTISCH WIRKSAMEN MATERIALIEN

(57) Abstract

A plasma treatment process in two steps is disclosed for antiballistic materials, such as aromatic polyamides. In the first step, a plasma treatment is applied with at least 50 % inorganic gas or a mixture of inorganic gasses and in the second step a plasma treatment is applied with a water-proofing organic gas or with mixtures of such gasses from the group of the saturated hydrocarbons, unsaturated hydrocarbons, saturated fluorohydrocarbons, unsaturated fluorohydrocarbons, siloxanes or vinyl compounds. In the second step a mixture of one or several inorganic gasses with one or several water-proofing organic gasses may also be used. This process improves the antiballistic properties.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Plasmabehandlung von antiballistisch wirksamen Materialien wie beispielsweise aromatischen Polyamiden in einer zweistufigen Fahrweise. Hierbei erfolgt in der ersten Stufe eine Plasmabehandlung mit mindestens 50 % eines anorganischen Gases oder eines Gemisches anorganischer Gase und in der zweiten Stufe eine Plasmabehandlung mit einem hydrophobierend wirkenden organischen Gas oder mit Mischungen solcher Gase aus der Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gesättigten Fluorkohlenwasserstoffen, ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffen, Siloxane oder Vinylverbindungen. In der zweiten Stufe kann auch ein Gemisch eines oder mehrerer anorganischer Gase mit einem oder mehreren hydrophobierend wirkenden organischen Gasen zur Anwendung kommen. Durch das Verfahren wird eine Verbesserung der antiballistischen Wirksamkeit erreicht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowakenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D06M10/00 D06M10/02 D06M10/04 D06M14/34 D06M14/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 168 131 (YOSHIKAWA) 15 January 1986 see page 5, line 10 - line 25; claims ----	1
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol.26, no.15, 1 August 1991, LONDON, GB pages 4172 - 4178, XP000233961 J.R. BROWN ET AL. 'Plasma surface modification of advanced organic fibres' siehe Seite 4173-4175; Nr. 2 Materials and Techniques ---- -/-	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search 30 January 1995	Date of mailing of the international search report 08.02.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hellemans, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No

PCT/EP 94/02572

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol.48, no.1, 5 April 1993, NEW YORK, US pages 121 - 136, XP000443590 QI WANG 'Catalytic grafting: a new technique for polymer-fiber composites. III Polyethylene-plasma-treated Kevlar(TM) fibers composites: analysis of the fiber surface' see page 121: abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0168131	15-01-86	JP-A-	60250036	10-12-85
		JP-A-	61141738	28-06-86

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 D06M10/00 D06M10/02 D06M10/04 D06M14/34 D06M14/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 6 D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 168 131 (YOSHIKAWA) 15. Januar 1986 siehe Seite 5, Zeile 10 - Zeile 25; Ansprüche ---	1
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Bd.26, Nr.15, 1. August 1991, LONDON, GB Seiten 4172 - 4178, XP000233961 J.R. BROWN ET AL. 'Plasma surface modification of advanced organic fibres' siehe Seite 4173-4175; Nr. 2 Materials and Techniques ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. Januar 1995

08.02.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hellemans, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: sie Aktenzeichen

CT/EP 94/02572

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd.48, Nr.1, 5. April 1993, NEW YORK, US Seiten 121 - 136, XP000443590 QI WANG 'Catalytic grafting: a new technique for polymer-fiber composites. III Polyethylene-plasma-treated Kevlar(TM) fibers composites: analysis of the fiber surface' siehe Seite 121: Zusammenfassung -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 94/02572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0168131	15-01-86	JP-A-	60250036	10-12-85
		JP-A-	61141738	28-06-86